PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

04-159365

(43) Date of publication of application: 02.06.1992

(51)Int.CI.

C08L 81/02 //(C08L 81/02 C08L 23:02

(21)Application number : 02-282000

(71)Applicant: TOSOH CORP

TOSOH SASUTEIILE KK

(22)Date of filing:

22.10.1990

(72)Inventor: ASAKAWA TAKEO

MIZUTANI YOSHINOBU

INOUE HIROSHI

KATO RIICHI

(54) RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve impact characteristics and toughness by compounding a specific polyphenylene sulfide with an olefinic copolymer consisting of an α-olefin and a glycidyl ester of an α,β -unsatd. acid.

CONSTITUTION: An alkali metal sulfide, a dihalobenzene in a molar ratio to the sulfide of 0.90/1.00 to 1.10/1.00, and an arom. halogen comb. having a (metal salt of) carboxyl group in a molar ratio to the sulfide of 0.10/1.00 to 30.0/1.00 are allowed to react in an org amide solvent at 200-300°C for 0.5-30hr, and if necessary, thermally treated to give a polyphenylene sulfide having a melt viscosity of 200P or higher and a (metal salt of) carboxyl group content of 0.1-5mol% based on phenylene sulfide units. Separately, an α-olefin is copolymerized with 1-30wt.% glycidyl ester of an α,β-unsatd. acid to give an olefinic copolymer. 60-99.5wt.% the polyphenylene sulfide is compounded with 40-0.5wt.% the copolymer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

⑫ 公 開 特 許 公 報 (A) 平4-159365

1 Int. Cl. 5

識別配号 LRG

庁内整理番号

個公開 平成 4年(1992) 6月2日

C 08 L 81/02 81/02 23:02) 7167 - 4 J

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

会発明の名称 樹脂組成物

> 頭 平2-282000 ②特

> > 夫

22出 頤 平2(1990)10月22日

60発 明 者 袓 Ш 谷 @発 明 者 水

良 信

丈

三重県四日市市別名3丁目10番4号 三重県四日市市別名3丁目5番8号

個発 井 明 者 E 洋

三重県四日市市別名3丁目5番8号

個発 明 者 利

三重県四日市市別名3丁目5番1号

東ソー株式会社 创出 願 勿出 願

山口県新南陽市開成町4560番地

東ソー・サステイール

東京都港区赤坂1丁目7番7号

株式会社

1. 発明の名称 樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

- (1)(a) 溶融粘度が200ポイズ以上で、かつカ ルポキシル基及び/又はその金属塩を〇、1~ 5 モル%(フェニルスルフィド単位あたり)含 有するポリフェニレンスルフィド60~99. 5重量%及び、
- (b) α-オレフィン/α, β-不飽和酸のグリ シジルエステルからなるオシフィン系共重合体 40~0.5重量%

からなることを特徴とするポリフェニレンスルフ ィド樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、カルポキシル基及び/又はその金属

塩を含有する特定のポリフェニレンスルフィド及 びαーオレフィン/α、β-不飽和酸のグリシジ ルエステルからなるオレフィン系共重合体からな ることを特徴とする樹脂組成物に関するものであ り、特に耐無性、耐溶剤性及び靭性に優れた性質 を示す樹脂組成物に関するものである。

[従来の技術及び発明が解決しようとする課題] ポリフェニレンスルフィドは、耐熱性、難燃性、 耐薬品性、成形性、電気特性などに優れた性質を 示す高性能樹脂として知られており、近年、電気 ・電子部品や自動車部品などの用途において広く 使用されている。

ポリフェニレンスルフィドはガラス繊維や炭素 職 維 等 の 繊 稚 状 強 化 材 、 タ ル ク , ク レ ー や マ イ カ 等の無機充填剤を配合することにより、強度、糊 性、耐熱性、靭性、寸法安定性等の性能を大きく 向上させることができる。しかし、ポリフェニレ ンスルフィドはナイロン、ポリカーポネート、ポ リブチレンテレフタレート、ポリアセタール等の エンジニアリングプラスチックと比較すると延性

従来、ポリフェニレンスルフィドの靭性や耐衝 撃特性を改良するための技術として、柔軟性ポリ マーをプレンドすることはよく行われている。例 えば、ポリフェニレンスルフィドにαーオレフィ ンノa、βー不飽和酸のオレフィン系共重合体を 混合する方法(特朗平2-123160号公報等) ヤαーオレフィン/α, β-不飽和酸のグリシジ ルエステルからなるオレフィン系共重合体を混合 する方法(特別昭58-154757号公報、特 **開昭59-152953号公報等)が開示されて** いる。しかしながら、通常のポリフェニレンスル フィドの分子彼は反応性に乏しいため、エポキシ ・基を含む反応性に含んだオレフィン系共重合体を 添加しても、ポリフェニレンスルフィドとの界面 の付着性が不十分であり、充分な衝撃特性の改良 効果が得られておらず、しかも得られたプレンド 材の耐熱性及び耐溶剤性が低下するという問題点

成物を得ることを課題として鋭意検討を行い、特定のポリフェニレンスルフィド樹脂に特定のオレフィン系共重合体を配合することにより、界面の付着性を高めることが可能であり、上記従来技術の課題を解消したプレンド材を提供することを見出し、本発明を完成するに至った。

[課題を解決するための手段]

本発明は、(a) 溶酸粘度が200ポイズ以上で、かつカルボキシル基及び/又はその金属塩を0.1~5モル% (フェニルスルフィド単位あたり) 含有するポリフェニレンスルフィド60~99.5重量%及び、

(b) α-オレフィン/α、β-不飽和酸のグリシジルエステルからなるオレフィン系共重合体40~0.5重量%

からなることを特徴とするポリフェニレンスルフィド樹脂組成物である。

本発明で使用されるカルボキシル基及び/又は その金属塩含有ポリフェニレンスルフィドのカルボキシル基及び/又はその金属塩の含有量は O. を有している。

一方、ポリフェニレンスルフィドと柔軟性ポリ マーとの界面の付着性を改善するために、種々の 方法で処理したポリフェニレンスルフィドを用い た組成物が開示されている。例えば、酸処理を施 した後、洗浄したポリフェニレンスルフィドに、 不飽和カルボン酸又はその無水物をグラフト共和 合したαーオレフィン系共重合体(特別昭62-169854号公報等) ヤαーオレフィン/a. B-不飽和酸のグリシジルエステルからなるオレ フィン系共重合体を配合せしめてなる組成物(特 開昭62~153343号公報等)、アミノ基及 び/又はアミド基含有ポリフェニレンスルフィド に熱可塑性エラストマーを配合せしめてなる組成 物(特開昭61-207462号公報等)が開示 されている。しかしながら、これらの組成物にお いてでも衝撃特性の改良効果は不十分である。

そこで本発明者は、ポリフェニレンスルフィドとオレフィン系共重合体との界面の付着性を改善し、衝撃特性及び靭性の改良効果が顕著な樹脂組

1~5 モル%(フェニルスルフィド単位あたり)が好ましい。特に好ましくは 0. 1~3 モル%である。ポリフェニレンスルフィドのカルボキシル基及び/又はその金属塩含有量が 0. 1 モル%未満では、目的とする改良効果が見られず、また 5 モル%を超えると機械的強度の低下が見られ、好ましくない。

さらに、本発明で使用されるカルボキシル甚及 び/又はその金属塩含育ポリフェニレンスルフィ ドは、その構成単位として

← ○ S ← ○ → O → 等の共重合単位を含有していてもさしつかえない。

本発明で使用されるカルポキシル基及び/又は その金属塩含有ポリフェニレンスルフィドは、好ましい製造方法として、例えば特別昭64-48 828号公報により、すなわち、有機アミド溶媒中でアルカリ金属硫化物とジハロベンゼンとを反応させる際に、カルボキシル基及び/又はその金属塩含有芳香族ハロゲン化物を共存させて重合する方法により製造することができる。

アルカリ金属硫化物としては、硫化リチウム、硫化ナトリウム、硫化カリウム、硫化ルビジウム、硫化セシウム及びそれらの混合物が挙げられ、これらは水和物の形で使用されてもさしつかえない。これらアルカリ金属硫化物は、水硫化アルカリ金属とアルカリ金属塩とを反応させることによって得られるが、ジハロベンゼンの重合系内への感加に先立ってその場で調製されても、また系外で調製されたものを用いてもさしつかえない。

カルポキシル基及び/又はその金属塩含有芳香

(アルカリ金属 離化物): (ジハロベンゼン) --1.00:0.90~1.10の 範囲が好ましい。

重合溶媒としては、極性溶媒が好ましく、特に 非プロトン性の高温でアルカリに対して安定な有 様アミドが好ましい溶媒である。有機アミドの おこの例としては、N・N・ジメチルアセトアミド、 N・N・ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルホ スホルアミド、N・メチルーと・カプロラクタム、 N・エチルー2ーピロリドン、N・メチルー2ー ピロリドン、1・3ージメチルイミダゾリジノン、 ピロリドン、1・3ージメチルイミダゾリジノン、 ルスホルスルホキシド、スルホラン、テトラメチル ルス素等及びその混合物が挙げられる。

また溶媒として使用される有機アミドの量は宣合によって生成するポリマーが3~60重量%、 好ましくは7~40重量%となる範囲で使用する ことができる。更合は200~300℃、好まし くは220~280℃にて0、5~30時間、好 ましくは1~15時間撹拌下に行われる。

また上記の方法によって得られた重合体は酸素 雰囲気下での加熱処理、又は過酸化物等を添加し 族ハロゲン化物としては 2 、 3 ー ジクロル安息香酸、 2 、 4 ー ジクロル安息香酸、 2 、 5 ー ジクロル安息香酸、 2 、 6 ー ジクロル安息香酸、 3 、 4 ー ジクロル安息香酸、 3 、 5 ー トリクロル安息香酸、 2 、 4 、 6 ー トリクロル安息香酸 等及びそれらの混り、 4 、 6 ~ トリプロモ安息香物が挙げられる。

アルカリ金属酸化物及びカルボキシル基及び/ 又はその金属塩含有芳香族ハロゲン化物の仕込量は、モル比で(アルカリ金属硫化物):(カルボキシル基及び/又はその金属塩含有芳香族ハロゲン化物)=1.00:0.10~30.0の範囲が好ましい。

ジハロペンゼンとしては p - ジクロルベンゼン、p - ジプロモペンゼン、 p - ジョードベンゼン、m - ジクロルペンゼン、 m - ジプロモベンゼン、 n - ジョードベンゼン、 1 - クロルー4 - プロモベンゼンなどが挙げられる。またアルカリ金属硫化物及びジハロベンゼンの仕込量は、モル比で

ての加熱処理により硬化させ、重合度を上げることができる。この硬化は、例えば空気雰囲気下で 進度範囲200~280℃で1~12時間処理することにより行われる。

特に、衝撃特性及び初性に優れた組成物を得るためにはカルボキシル基及び/又はその金属塩含有のポレフェニレンスルフィド重合体を非酸化性の不活性ガス中で約200℃から約280℃の温度範囲で1~24時間硬化することが好ましい。

本発明で用いることができる非酸化性の不活性ガスとしては、ヘリウム、アルゴン、窒素、二酸化炭素、水蒸気等又はこれらの混合物が挙げられるが、経済的見地から見れば窒素が好ましい。

本発明で使用されるカルボキシル基及びノ又はその金属塩含有ポリフェニレンスルフィドとしては硬化前の溶融粘度が200ポイズ以上、特に好ましくは400ポイズ以上であることが必要であり、加熱硬化後の溶融粘度は1000~20000ポイ

特開平4-159365 (4)

ズである。加熱硬化的の溶融粘度が200ポイズ未満で加熱硬化後の溶融粘度が800ポイズ未満であると、分子量が低すぎるためか、靭性に優れたポリフェニレンスルフィド組成物は得られなべきた加熱硬化後の溶験粘度が3000ポイズ合がある。なお、カルボキシル基及び/又はその金質塩よるとお、カルボキシル基及び/又はその金質塩は、高化式フローテスター(ダイス:底径0.5mm、長さ2mm)により、300℃、10kg荷重で行った。

本発明で使用される特定のオレフィン系共置合体とはαーオレフィンとα、βー不飽和酸のグリシジルエステルからなる共重合体であり、ここでいうαーオレフィンとしてはエチレン、プロピレン、プテンー 1 などが挙げられるが、エチレンが好ましく用いられる。またα、βー不飽和酸のグリンジルエステルとは、一般式

本発明の樹脂組成物の構成成分の配合割合は、カルボキシルを基及びノはその金属塩含有量が、フェニレンスルフィド樹脂 6 0~99. 5 重量が、ングロースののでは、カースの

本発明の樹脂組成物は公知の種々の方法で製造可能である。原料の樹脂は、乾燥粉体のまま子めタンプラー、ヘンシェルミキサー、ボールミル、リボンプレンダー等のような混合機で混合したり、あるいはこれをさらに熱処理によって硬化したりしたものを用いる。このように関製した乾燥粉件又はペレットをプレンダー等において混合し、さ

(Rは水素原子又は低級アルキル基を示す) で示 される化合物であり、具体的にはアクリル酸グリ シジル、メタクリル酸グリシジル、エタクリル酸 グリシジルなどが挙げられるが、なかでもメタク リル酸グリシジルがより好ましく使用される。オ レフィン系共重合体におけるα、β-不飽和酸の グリシジルエステルの含有量は1~30重量%、 特に3~20重量%が好ましく、1重量%未満で は目的とする改良効果が得られず、30重量%を 越えるとポリフェニレンスルフィドとの溶肚混合 時にゲルを生じ、押出安定性、成形加工性が低下 するため好ましくない。さらに、オレフィン系共 重合体には40モル%以下で、かつ本発明の目的 が阻害されない範囲であれば、共重合可能である 他の不飽和モノマー、例えばピニルエーテル類、 酢酸ピニルやプロピオン酸ピニルなどのピニルエ ステル類、メチル,エチル,プロピルなどのアク リル酸及びメタクリル敵のエステル頭、アクリロ ニトリル、スチレンなどを1種以上共重合せしめ てもよい。

らに溶酸混合することにより樹脂組成物を製造する。また原料の樹脂を別々に溶酸混合機に供給し、溶酸混合して樹脂組成物を製造してもよい。溶酸混合は、ニーダー、パンパリーミキサー、押出し機等で250~350℃の湿度で溶酸混練する等の方法が用いられる。溶酸混合方法に特に制限はないが、操作性を考慮すると押出し機を用いるのが好ましい。

はお、本発明のが能理で、対対に対しての機能に対しての機能であるのは、 はなれば、 ないのは、 ないのは、

亜鉛、酸化銅などの充填剤、及びガラスピーズ、ガラスパウダー、ガラスパルーン、石英、石英ガラス等の無機充填剤を配合することもできる。また、これらの充填剤は2種以上を併用することも可能であり、さらに必要によりシラン系及びチタン系等のカップリング剤で予備処理して使用することもできる。

さらに、本発明の樹脂組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で、従来公知の離型剤、滑剤、 熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、結晶核剤、 発泡剤、防錆剤、イオントラップ剤、難燃剤、難 越助剤、染料、顔料などの着色剤、帯電防止剤な どの添加剤、ワックスや少量の他種のポリマーを 1種以上併用してもよい。

該添加物の添加方法は、任意の方法をとることができる。例えば組成物の形成前または形成中に個々の樹脂に添加する方法、あるいは組成物の形成後に、引いては組成物を融解する際に添加する方法等がある。

時間反応させた。この時、圧力は 1 0 . 5 kg/cm² まで上昇した。

反応終了後、反応混合級を提辞機、ジャケット
及び減圧ラインを装備する溶媒回収器に移した。
この際、NMPを301 追加した。続いて、減圧
下で加熱して、主としてNMPからなる留出液2
101 を留去した。続いて、水2001 を添加して水スラリーと80で、15分間加熱復辞した後、
立心分離してポリマーを回収した。減液中に残存する未反応の3、4ージクロル安息香酸をガスクロマトグラフィー(島岸製作所製GC-12A)
で別定したところ、3、4ージクロル安息香酸の転化率は93%であった。

さらに、ポリマーを溶媒回収器に戻し、水20 01を添加し、100℃、30分間加熱撹拌を行い、冷却後、遠心分離機でポリマー粉末を回収した。なお、この操作を2回級り返した。

得られたポリマーをジャケット付きリボンブレンダーに移し乾燥を行った。この様にして得られたカルボキシル基含有ポリフェニレンスルフィド

[実施例]

以下本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

参考例1(カルボキシル基含有ポリフェニレンス ルフィドの合成)

を P P S - I とする。 得られた P P S - I の溶散 粘度 (300℃にて直径 0.5 m m、長さ 2 m m のダイスを用い、荷重 10 k g で高化式フローテ スターで創定した値) は520ポイズであった。

このPPS-1をジャケット付きリポンプレンダーに移し、空気中235℃で2時間硬化させ、溶販粘度8000ポイズのポリマーを得た。この機にして得られたカルボキシル基含有ポリフェニレンスルフィドをPPS-Ⅱとする。

参考例2(非酸化性の不活性ガスによる硬化)

PPS-1をジャケット付きリポンプレンダーに移し、授件下で400g/hrの流量の窒素を流しながら230℃に昇退して10時間硬化を行った。硬化柱了後の溶融粘度は1650ポイズであった。この様にして得られたカルボキシル基合有ポリフェニレンスルフィドをPPS-皿とする。

カルボキシル基含有ポリフェニレンスルフィドの合成をp-DCB64.6kg、3.4-ジクロル安息番散5.36kg(p-DCBに対し約

特開平4-159365(6)

6 モル%添加)にかえた以外、容考例1 と同様のはなった。 得られたポリマーの粘度は3 3 7 0 ポイズであった。 確被中に残存する未反応のフー酸をガスクロマル安息香酸をガスクロル安息香酸をガスクロル安息香酸をガスクロル安息香酸をガスクロル安息香酸をガスクロル安息香酸をガスクロル安息香酸をガスクロル安息香酸をプレンスを受ける。 この様にしておりがいる はいまき のほう はいまき で 2 2 3 5 で 2 2 3 5 で 3 2 3 5 で 3

参考例4(ポリフェニレンスルフィドの合成) ポリフェニレンスルフィドの合成をカルボキシル基合有芳香族ハロゲン化物を添加しない以外、 参考例1と同様の操作で行った。得られたポリマーの粘度は610ポイズであった。このポリマーをジャケット付きリポンプレンダーに移し、空気中235℃で2時間硬化させ、溶融粘度8000ポイズのポリマーをPPS-Vとする。

皮が極めて大きい。

比較例1,2

PPS-Ⅱ又はPPS-ⅢのかわりにPPS-Ⅳ又はPPS-Ⅴを用いたことを除いては、実施例1と同様の操作を行った。結果を第1数に示す。実施例3~5、比較例3~5

PPS-Ⅲとエチレン/グリシジルメタクリレート共重合体、さらにガラス繊維とを第1表に示した組成で混雑し、実施例1と同様の操作を行った。結果を第1表に示す。

PPS- II 又は PPS - II 9 0 重量%とエチレ ン/グリシジルメタクリレート共重合体(住友化 学工菜製、ポンドファースト®E) 10 量量%を 混合し、二輪押出機により300℃で溶般混練を 行い、ペレット化した。得られたペレットを29 0 ℃で射出成形してテストピースを作成し、アイ ソット衝撃強度 (ASTM D-256に準拠し て測定、ノッチ付き)、引張伸び(ASTM D - 638に準拠して測定、引張速度5 mm/min)、熱変形温度(ASTM D-6 4.8に準拠して測定、荷重1.8.6 Kg/cm²) を測定した。また、1/8インチ厚の熱変形温度 **測定用のテストピースを125℃のガソホール** (ガソリン/メタノールの重量比が80/20) に8時間浸漬させた後の重量の変化を測定し、耐 溶剤性の評価とした。 結果を第1 表に示す。第1 去に記載したように本発明の組成物はオレフィン 系共重合体を配合しないものと間様な熱変形温度 及び耐溶剤性を持ち、さらに引張伸び及び衝撃強

. 第 1 表

	趙 成 (重量%)						引張伸び	ノッチ付き	热变形温度	耐溶剂性
	PPS-11	PPS-Ⅲ	PPS-JV	PPS-V	オレフィン系 共重合体	ガラス協権	%	アイソット 街撃強度 kg-cs/cm	18.6kg/cm ²	(ffrix) %
実施例1	90	_	_	_	10	_	23. 5	20	104	1. 9
実施例2	- 1	90		-	10	-	35. 3	37	104	1. 9
比較例1	-	_	90	-	10	-	4.8	4	100	2. 9
比較例2	- 1	_	-	90	10	_	4.3	6	101	4. 0
実施例3	-]	97	-	-	3	_	7. 0	12	105	1. 8
爽施例4	- j	80	- 1	-	20	- 1	39. 9	6B	102	2. 1
実施例5	- 1	7 2	-	-	8	20	5. 0	10	245	1. 6
比較例3	- 1	100	-	-	-	-	2. 4	2	105	1.8
比较例4	-	99.8	-	-	0. 2	-	2. 6	2	105	1. 8
比较例5	-	40	-	-	60	_	鼓	形 不	ß	

[発明の効果]

以上において述べたように、本発明の樹脂組成物は、ポリフェニレンスルフィドの優れた耐溶剤性と耐熱性を有し、かつ優れた機械的強度を禁ね備えた高分子材料であり、自動車、電気・電子等の用途に有用である。

特許出顧人 東ソー株式会社 東ソー・サスティール株式会社